

《环境化学》讨论题整理（大气部分）

来自 Xzonn 的小站

更新于 2021-01-10 21:02 · 渲染于 2021-01-11 14:24



目录

说明	2	述?	12
正文	2	作为大气污染源,煤燃烧可产生哪些主要污染物?它们是通过什么化学途径产生的?	13
臭氧层中,在有 NO 作催化剂的条件下, O ₃ 的气相消除反应为:		作为大气污染源,油燃烧可产生哪些主要污染物?它们是通过什么化学途径产生的?	14
(快)		燃油交通工具排放尾气有哪些特点?如何控制尾气排放可能带来的空气污染?	14
(慢)		试分析清洁能源对空气污染控制的作用?	15
(总反应)		酸雨的形成机制和表现特征怎样?	15
以上总反应速率取决于两反应中慢的一步,其速率常数为 $5.4 \times 10^9 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。无催化剂时总反应的速率常数为 $5.0 \times 10^6 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。如果这两种过程中 O ₃ 被消除速率之比为 4:1,那么臭氧层中 [NO ₂]/[O ₃] 是多少?	2	酸雨在中国的发展趋势如何?防治方法有哪些?	17
已知燃煤的质量百分组成为 77.2% C, 5.2% H, 1.2% N, 2.6% S, 5.9% O, 7.9% 灰分,求经完全燃烧后产生烟气的质量百分比组成(假定 N ₂ 是烟气中唯一含氮物)。	2	城市、农村大气中各有哪主要的发生源,涉及的化学过程有哪些?	18
大气各圈层的质量和能量分布特征是怎样的?尝试分析其原因。	2	汇机制有哪些,涉及的化学过程有哪些? ...	19
大气组分的大气停留时间如何确定,不同停留时间的组分在环境影响方面有何特点?	4	在大气中的主要来源有哪些,涉及的化学过程有哪些?	19
什么是温室效应?温室效应对环境有哪些影响?怎样理解全球变暖这个环境问题?	5	汇机制有哪些,涉及的化学过程有哪些? ..	19
什么是温室气体?温室气体包括哪些物质?各自对温室效应贡献怎样?	6	在大气中的主要来源有哪些,涉及的化学过程有哪些?	21
什么是自由基?它们有何特性?大气中自由基的产生和消除过程有哪些途径?	6	汇机制有哪些,涉及的化学过程有哪些? ...	21
大气中细颗粒物的来源和归宿有哪些?从源汇机制简单分析 2014、2015 年华北地区冬春季的霾污染。	7	大气中碳氢化合物主要有哪些种类?主要源有哪些?	22
颗粒物对环境的积极贡献和不良影响各有哪些?尝试描述不同粒径颗粒物的空气动力学特征。	8	还原型烟雾的起因和特征分别是什么,涉及的化学过程有哪些?	23
简要叙述颗粒物的三模态理论,该理论对实际的指导意义怎样?该理论有何新发展?	9	氧化型烟雾的起因和特征分别是什么,涉及的化学过程有哪些?	23
臭氧层损耗的天然原因和人为原因各有哪些?臭氧层损耗对环境有哪些影响,为什么说臭氧层损耗是一个全球性环境问题?	11	试分析概念“大气复合污染”?对研究有何指导意义?	25
冬末春初南极臭氧空洞的成因有哪些?化学机制怎样描		居室环境的空气污染问题表现在哪些方面?居室环境的空气污染源有哪些?居室环境的空气污染去除途径有哪些?	26
		烟叶中含有哪些有害人体健康的物质?烟叶燃烧过程中又可产生哪些有害物质?	27
		参考文献	27

说明

本资料整理者：朱颖（3~18）；张祥伟（1~2, 19~30）。在整理过程中参考了屈玥坤、刘珂凡等人提供的整理资料，在此表示感谢。本资料的所有内容均为已有研究的整合，整理者不对资料的正确性提供保证。

正文

1. 臭氧层中，在有 NO 作催化剂的条件下，O₃ 的气相消除反应为：



以上总反应速率取决于两反应中慢的一步，其速率常数为 $5.4 \times 10^9 \text{ L/(mol}\cdot\text{s)}$ 。无催化剂时总反应的速率常数为 $5.0 \times 10^6 \text{ L/(mol}\cdot\text{s)}$ 。如果这两种过程中 O₃ 被消除速率之比为 4:1，那么臭氧层中 [NO₂]/[O₃] 是多少？

有催化剂的情况下，第二个反应为决速反应，总反应速率_____；无催化剂的情况下，总反应速率_____。
由已知_____，可得_____。

2. 已知燃煤的质量百分组成为 77.2% C，5.2% H，1.2% N，2.6% S，5.9% O，7.9%灰分，求经完全燃烧后产生烟气的质量百分比组成（假定 N₂ 是烟气中唯一含氮物）。

取 100 g 此燃煤，求得各元素物质的量为：C_____，H_____，N_____，S_____，O_____，灰分_____。
燃烧产物质量为：_____，
消耗 O₂ 的物质的量为：_____，对应质量为：_____，
则空气中携带 N₂ 的质量为：_____，总 N₂ 质量为：_____。
故烟气组成为：_____，灰分_____；总质量为_____。
烟气各组分质量分数为：_____，灰分_____。

3. 大气各圈层的质量和能量分布特征是怎样的？尝试分析其原因。

质量分布

（见图 1）一般认为大气层的厚度为 1000 km，其中 75%的质量在 10 km 以下的范围内，99%的质量在 30 km 以下的范围内，高度 100 km 以上空气质量仅是整个大气圈质量的百万分之一。
对流层平均厚度为 10~12 km，仅是大气层厚度的 1%，但是大气总质量的 _____ 以上，几乎所有水汽集中在此层。
原因：重力使大部分气体集中在近地面处，使大气表现出底层气体密集、高层气体分散的特点。

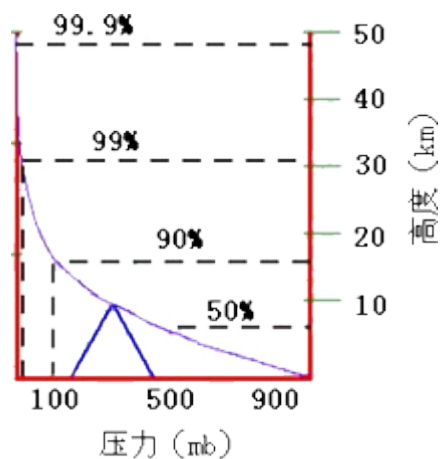


图 1 大气质量分布

能量分布

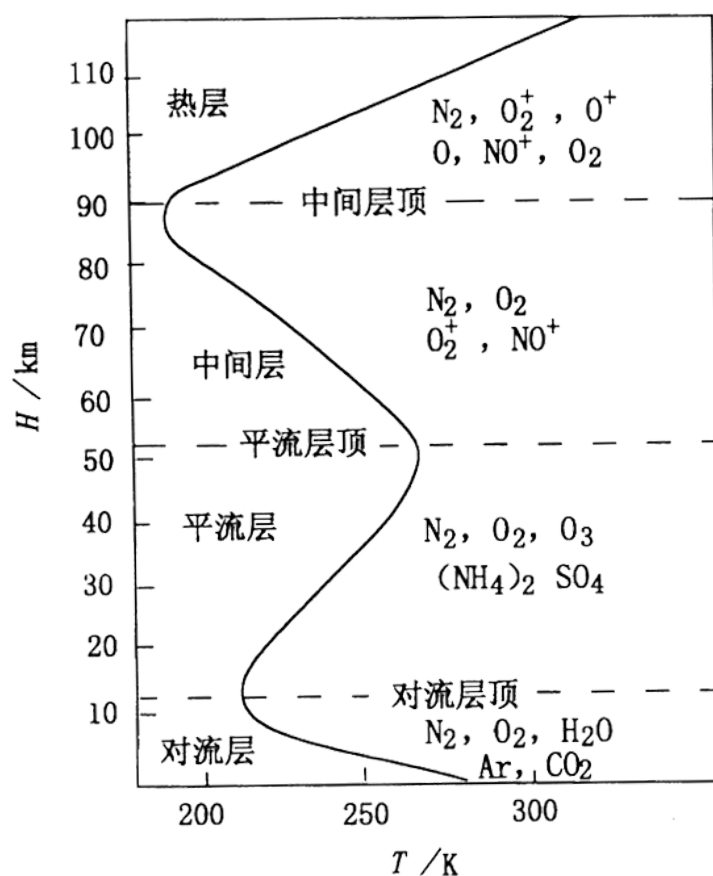


图 2 大气能量分布及物质形态分布

(见图 2) 大气圈层的能量分布可用温度分布近似表示。

- **对流层**：低纬度 17~18 km，中纬度 10~12 km，高纬度 8~9 km。
 - 气温随高的增加而递减，每上升 100 m 降低 0.6 °C；原因：热量绝大部分来自地面。
 - 对流运动显著；原因：上冷下热，差异大，对流强。
 - 天气现象复杂多变；原因：水汽杂质多，对流运动显著。
- **平流层**：对流层顶到约 50 km。
 - 起初气温变化小，30 km 以上气温迅速上升；原因：臭氧吸收紫外线。
 - 大气以水平运动为主；原因：上热下冷。

- 大气平稳，天气晴朗，有利于高空飞行；原因：水汽杂质少，水平运动。
- 中间层：平流层顶到约 80 km。
 - 中间层顶，气温达到极低值，约-100 °C；原因：物质质量数大幅降低，能储存的能量减少。
 - 在约 60 km 的高空，受到阳光照射的大气分子开始电离，所以在 60 ~ 80 km 之间是均质层转向非均质层的过渡层。
- 热层：80 ~ 500 km。
 - 温度随高度增加而迅速增加，据卫星观测，在 300 km 以上，气温达到 1000 °C以上；理由：电离态物质是高能物质，能促进温度上升。
- 逸散层：热层以上大气。
 - 空气极其稀薄，与外太空差不多，温度随高度增加略有增加。
- 原因：高层处大气稀薄，受到很强的宇宙射线和阳光紫外线，空气分子电离成离子和自由电子，能量较高。往下至平流层附近，气体逐渐密集（特别是臭氧层的存在，具有吸收太阳短波紫外线的能力），能吸收更多的辐射；往下至对流层处，能到达至此的太阳辐射较少，主要靠地面辐射和大气反射维持能量。

4. 大气组分的大气停留时间如何确定，不同停留时间的组分在环境影响方面有何特点？

停留时间（ ）：某种组分在大气储库中存在的平均时间。（见图 3 及表 1）

大气中总量		
输入速率 或 输出速率		
表 1 不同物质的停留时间		
物种类型	停留时间	单位
准永久性气体		
	~ 10 ⁷	a
	~ 10 ⁷	a
	~ 10 ⁷	a
	~ 10 ⁷	a
	~ 10 ⁷	a
	~ 10 ⁶	a
	> 10 ³	a
可变化组分		
	5 ~ 15	a
	2.5 ~ 8	a
	6 ~ 8	a
	> 10	a
	~ 2	a
强可变组分		
	~ 10	d
	73 ~ 185	d

续表

物种类型	停留时间	单位
	8 ~ 10	d
	2 ~ 4	d
	0.5 ~ 2	d
	~ 2	d
	10 ~ 30	d

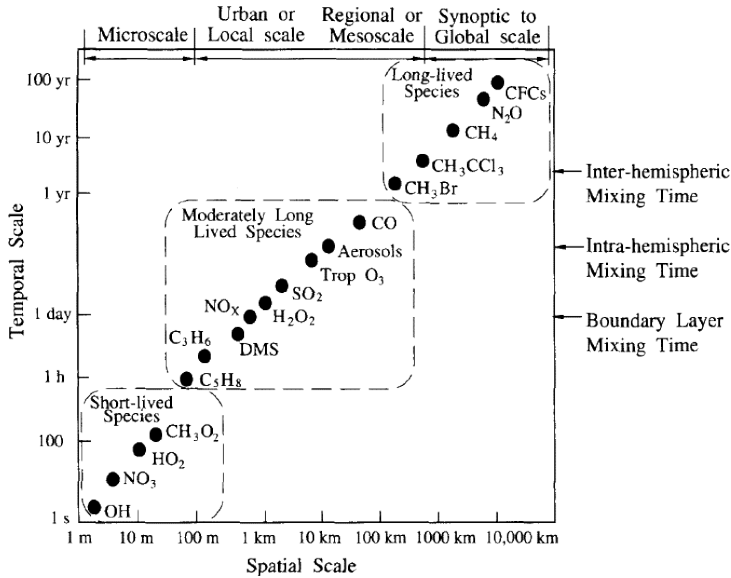


图 3 大气成分变化的时空尺度

特点:

- 准永久性气体（非循环性气体）：停留时间长，总体量认为不变。
- 可变化组分（停留时间以年为计量）：多温室气体，停留一般 2 年之上，与大气混匀，可造成环境问题。
- 强可变组分（几天）：多为典型污染物。

5. 什么是温室效应？温室效应对环境有哪些影响？怎样理解全球变暖这个环境问题？

温室效应：由于大气逆辐射的存在，使地面实际损失的热量比地面以长波辐射放出的热量少一些，大气的这种保温作用称为大气的温室效应。

影响:

- 温室效应会导致地球冰川消退，海平面上升。
- 气候带北移，引发生态问题。
- 此外，还会使局部地区在短时间内发生急剧的天气变化，导致气候异常，造成高温、热浪、热带风暴、龙卷风等自然灾害加重。
- 还有，温室效应导致极热天气出现频率增加，使心血管和呼吸系统疾病的发病率上升。
- 同时还会加速流行性疾病的传播和扩散，从而直接威胁人类健康。

全球气候变暖是一种和自然有关的现象，是由于温室效应不断积累，导致地气系统吸收与发射的能量不平衡，能量不断在地气系统累积，从而导致温度上升，造成全球气候变暖。由于人们燃烧化石燃料，如石油，煤炭等，或砍伐森林并将其焚烧时会产生大量的二氧化碳，即温室气体，这些温室气体对来自太阳辐射的可见光具有

高度透过性，而对地球发射出来的长波辐射具有高度吸收性，能强烈吸收地面辐射中的红外线，导致地球温度上升，即温室效应。全球变暖会使全球降水量重新分配、冰川和冻土消融、海平面上升等，不仅危害自然生态系统的平衡，还威胁人类的生存。另一方面，由于陆地温室气体排放造成大陆气温升高，与海洋温差变小，近而造成了空气流动减慢，雾霾无法短时间被吹散，造成很多城市雾霾天气增多，影响人类健康。汽车限行，暂停生产等措施只有短期和局部效果，并不能从根本上改变气候变暖和雾霾污染。

6. 什么是温室气体？温室气体包括哪些物质？各自对温室效应贡献怎样？

温室气体：大气中能吸收地面反射的长波辐射，并重新发射辐射的一些气体，如水蒸气、二氧化碳、大部分制冷剂等。它们的作用是使地球表面变得更暖，类似于温室截留太阳辐射，并加热温室内空气的作用。这种温室气体使地球变得更温暖的影响称为“温室效应”。

包含物质：见表2。

表 2 大气中具有温室效应的气体			
气体	大气中浓度 ()	年平均增长率 (%)	全球变暖潜势 (100 年)
	344000	0.4	1
	1650	1.0	25
	304	0.25	
	0.13	7.0	
	不定	-	
()	0.23	5.0	4750
()	0.4	5.0	10900
	0.125	1.0	1400

对温室效应的贡献：可用全球变暖潜势（GWP）表示，用于衡量相对于二氧化碳的，在所选定时间内进行积分的，当前大气中某个给定的充分混合的温室气体单位质量的辐射强迫。（见表2）

7. 什么是自由基？它们有何特性？大气中 自由基的产生和消除过程有哪些途径？

自由基：基团或原子电子壳层的外层有一个不成对的电子，倾向于得到第二个电子形成稳定结构，有很强的亲电性，能起强氧化剂的作用。

产生途径：

1) 清洁大气中 自由基的天然来源是臭氧光解。在对流层中仍有一定的波长大于 的光，被 吸收后会发生光解。（一般波长在 之间）光解会产生激发态氧原子，与含氢分子反应会生成 自由基。

2) 储库分子光解：污染大气中， 和 等的光解也会产生 。其中 的光解是大气中的重要来源。

消除途径:

1) 与 、 反应:

2) 生成储库分子:

8. 大气中细颗粒物的来源和归宿有哪些? 从源汇机制简单分析 2014、2015 年华北地区冬春季的霾污染。

源

天然源:

- 一次颗粒物:
 - 扬尘、风蚀尘、生物微粒: , 与土壤化学成分相近。
 - 海盐: , 主要是 、 、 。
 - 火山尘: , 与土壤相近。
 - 山林火灾尘: , 主要是有机物质。
 - 宇宙尘: , 主要是金属微粒。
- 二次颗粒物:
 - 植物排放: 。
 - 与自然界氮、硫循环有关的化学转化: 、 , 。

人为源:

- 一次颗粒物:
 - 燃烧源: 燃料机械粉碎, ; 加热蒸发, ; 燃料不完全燃烧黑烟、烟炱, 含小碳粒、复杂有机物, 。
 - 工业排放: 0.1 ~ , 石灰、水泥、肥渣、颜料。
- 二次颗粒物: 一次污染物经化学转化为 、 、 、 POM, 。

汇

大气中颗粒物的消除与颗粒物的粒度、化学性质密切相关, 一般有以下两种消除方法:

干沉降: 指颗粒物在重力作用下沉降, 或与其他物体碰撞后发生的沉降。这种沉降存在着两种机制。一种是通过重力对颗粒物的作用, 使其降落在土壤、水体的表面或植物、建筑物等物体上, 粒径越大, 沉降速率越大。另一种沉降机制是粒径小于 的颗粒, 即爱根粒子, 它们靠布朗运动扩散, 相互碰撞而凝聚成较大的颗粒, 通过大气湍流扩散到地面或碰撞而去除。

湿沉降: 指通过降雨、降雪等使颗粒物从大气中去除的过程, 它是去除大气颗粒物和痕量气态污染物的有效方法。分为两种机制, 包括雨除和冲刷。雨除是指一些颗粒物可作为形成云的凝结核, 成为云滴的中心, 通过凝结过程和碰撞过程使其增大为雨滴, 进一步长大而形成雨降落到地面, 颗粒物也随之从大气中被去除。雨除对半径小于 的颗粒物的去除效率较高, 特别是具有吸湿性和可溶性的颗粒物更明显。冲刷则是降雨时在云下面的颗粒物与降下来的雨滴发生惯性碰撞或扩散、吸附的过程, 从而使颗粒物去除。冲刷则主要针对半径为

以上的颗粒物。

一次颗粒物排放的控制主要是采用除尘器。对二次颗粒物则只能控制其前身物质。

污染分析

霾颗粒直径：约 ； 物态：固体；生成机制、现象：干的尘或盐粒悬浮于大气中形成，使大气混浊呈浅蓝色或微黄色。水平视程小于 。

研究表明，较高的悬浮颗粒物浓度是出现灰霾现象的基础；除交通污染外，冬季采暖需求是污染排放的重要来源；因近地层风对于灰霾有重要扩散作用，水平方向的静风现象也是产生灰霾的重要气象条件。

华北大部地区冬季平均风速明显下降，影响大气污染物稀释扩散，容易积累高浓度污染，有助于抬升灰霾发生的频率和强度。

华北冬季霾的形成原因一直以来是大家讨论的热点问题，近年来普遍的研究更重视这些重度霾（PM_{2.5} 大于 ）的形成原因，然后忽视轻及中度霾。

我们针对 2014~2015 年冬季华北平原 9 个主要城市的冬季的灰霾天数进行统计，结果发现轻度及中度霾天数在不同城市占整个冬季的 22%~63%，而重度霾占 4%~32%。轻及中度霾能够保持高频率出现及同期霾保持多天等特征会对人体健康及气候造成较大影响。此外，轻及中度霾也是重度霾形成重要前期基础。

山东大学环境研究院李卫教授课题组利用透射电镜等微观手段直接观察单颗粒的形貌及成分特征，他们发现大量一次排放的有机颗粒出现在霾中。这是由于冬季出现的轻及中度霾期间湿度较低而不易出现非均相反应且整个大气光化学能力又较弱，此时大气中一次排放的颗粒物占比较大。本研究通过与燃煤炉子直接燃烧的有机颗粒物进行比对等分析进一步追踪了一次有机颗粒物的来源特征，发现这些有机颗粒物约 70%来自于家用燃煤的直接排放。虽然华北地区大气中重工业排放是引起区域霾的重要原因之一，然而该研究显示散煤燃烧直接排放出大量一次颗粒物也是形成轻及中度霾的重要因素之一。

9. 颗粒物对环境的积极贡献和不良影响各有哪些？尝试描述不同粒径颗粒物的空气动力学特征。

积极贡献

- 在清洁大气中提供云凝结核和冰核（沙尘粒子），使得降水在较低温度下就可以发生。
- 负的辐射强迫，抵消了部分温室效应。
- 为大气中发生的化学反应提供反应床，可以消除部分大气污染物。
- 碱性气溶胶能够减弱降水的酸性，减少酸雨。
- 沙尘粒子的长距离传输，向海洋中带去了 Fe 元素等营养元素，促进海洋初级生产力。

不良影响

- 降低大气能见度：气溶胶的消光性，通过光吸收和散射作用影响能见度；颗粒物对城市大气光学性质的影响可达 99%。粒径在 0.1~ 的颗粒物通过对光的散射而降低物体与背景之间的对比度，从而降低能见度。在这一粒径范围的颗粒物中，含有 或 的颗粒物最易散射可见光。
- 气候效应：
 - 影响辐射强迫（直接辐射强迫，间接辐射强迫）和水循环。
 - 气溶胶和云的相互作用。
 - 通过吸收、散射太阳辐射和地面长波辐射直接影响地-气辐射收支。
 - 通过对云的光学特性、云量及云寿命的影响来间接影响气候。

- 例如：PM_{2.5} 能影响成云和降雨过程，间接影响着气候变化。大气中雨水的凝结核，除了海水中的盐分，PM_{2.5} 也是重要的源。有些条件下，PM_{2.5} 太多了，可能“分食”水分，使天空中的云滴都长不大，蓝天白云就变得比以前更少；有些条件下，PM_{2.5} 会增加凝结核的数量，使天空中的雨滴增多，极端时可能发生暴雨。
- 健康效应：PM₁₀ 可以进入呼吸系统。部分 PM₁₀ 截留在鼻腔或口腔内，颗粒物上的物质可以引起过敏，炎症等，0.5 ~ 的颗粒物会到达肺泡内，通过血液循环进入身体，颗粒物浓度和发病率及死亡率的增加有明显联系，尤其是细粒子与心肺疾病的相关性更为明显。
- 对大气过程的影响：为大气中的化学反应提供反应床，其中的有机成分能直接参加云和雨滴内的非均相化学反应，某些成分（如微量金属离子）对大气中的许多化学反应起催化作用。

空气动力学特征

流体阻力：[7]

- 流体阻力包括形状阻力、摩擦阻力，其大小取决于颗粒的形状、粒径、表面特性、运动速度及流体的种类和性质。
- $F_d = \frac{1}{2} C_d \rho A v^2$ ，其中 C_d 是阻力系数， A 是颗粒在其运动方向上的投影面积， ρ 是流体的密度， v 是颗粒与流体之间的相对运动速度。
- 阻力系数是雷诺数的函数， $C_d = f(Re)$ ，其中 d 是颗粒的定性尺寸， μ 是流体的黏度。
 - 当 $Re < 1$ 时，颗粒运动处于层流状态，近似有 $C_d = \frac{24}{Re}$ 。对于球形颗粒有 $C_d = \frac{24}{Re}$ ，即斯托克斯阻力定律。称为斯托克斯区域。
 - 当 $1 < Re < 1000$ 时，颗粒运动处于湍流过渡区，近似有 $C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.6875})$ 。
 - 当 $Re > 1000$ 时，颗粒运动处于湍流状态，近似有 $C_d = 0.44$ 。

重力沉降：

- 在静止流体中的单个球形颗粒，在重力作用下沉降时， $v_t = \frac{g d^2 (\rho_p - \rho_f)}{18 \mu}$ 。
- 斯托克斯区， $Re < 1$ 。
- 湍流过渡区， $1 < Re < 1000$ 。
- 牛顿区， $Re > 1000$ 。
- 对于较大的球形颗粒， $C_d = 0.44$ 。
- 斯托克斯直径： $d_{st} = \sqrt{\frac{6 V_m (\rho_p - \rho_f)}{\pi \rho_f}}$ ，空气动力学当量直径： $d_{ae} = d_{st} \sqrt{\frac{C_d}{18}}$ ，二者关系 $d_{ae} = d_{st} \sqrt{\frac{C_d}{18}}$ 。

10. 简要叙述颗粒物的三模态理论，该理论对实际的指导意义怎样？该理论有何新发展？

三模态理论

根据颗粒物的来源、化学特征、去除过程与粒径的关系进一步确立了颗粒物的多模结构，提出颗粒物的三模

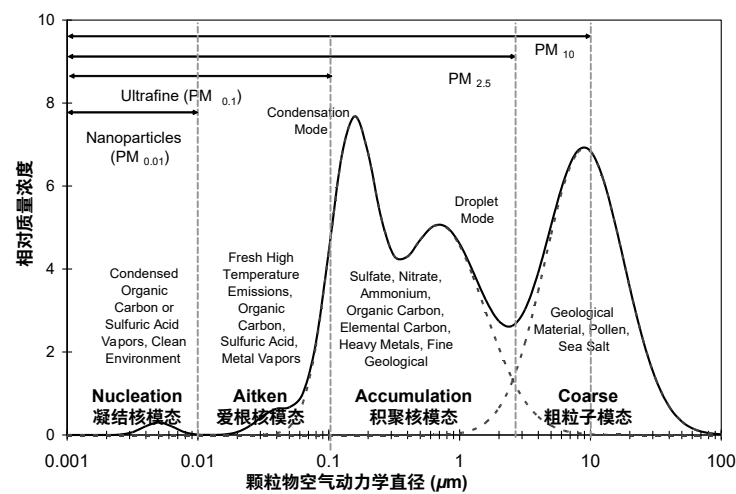


图 4 大气颗粒物的粒径谱分布

态模型。按照这种模型，颗粒物可以表示为三种模结构（见图 4）：

- 粒径小于 的颗粒物称为爱根核模。
- 0.05 ~ 的颗粒物称为积聚模。
- 粒径大于 的颗粒物称为粗粒子模。

爱根核模:

- 主要来源于燃烧过程产生的一次颗粒物和通过化学反应均相成核转换成的二次颗粒物，又称为成核型。
- 多在燃烧源附近新产生的一次颗粒物和二次颗粒物的面积分布或体积分布图中发现。
- 粒径小、数量多、表面积（或体积）总量大，随着时间的推移，易由小颗粒物的相互碰撞合并成为大颗粒物，当其进入积聚模时称为“老化”。在老化了的颗粒物颗粒物中就不易找到核模颗粒物了。

积聚模:

- 主要来源于爱根核模的凝聚，燃烧过程产生的蒸气冷凝、凝聚，以及由大气化学反应所产生的各种气体分子转化成的二次颗粒物等。
- 硫酸盐颗粒物在积聚模中的量占总硫酸盐量的 95%，铵盐在积聚模中的量占总铵盐量的 96.5%。进一步说明了积聚模的来源是大气中二次反应。
- 积聚模颗粒物不易被干、湿沉降去除，主要是扩散去除。

粗粒子模:

- 主要来源于机械过程所造成的扬尘、海盐溅沫、火山灰和风沙等一次颗粒物。
- 化学成分与地表土的化学成分近似，各地区的平均值变化不大。主要靠干沉降和雨水冲刷去除。

根据颗粒物的组成及来源随着粒径大小而明显不同的特点，可将颗粒物分为细颗粒物（ ）或（ ）和粗颗粒物（ ）或（ ）两大类。

爱根核模和积聚模合起来称为细颗粒物，主要靠冷凝和凝聚作用形成；粗颗粒物多数由表面解离和风化作用形成。

粗、细颗粒物间存在一些根本的差别，而且粗、细颗粒物在化学组成上不同，来源也不同，分别产生、传输和去除。粗细颗粒物的分界线也有定为 或 的。

粗细颗粒物的关系:

- 细颗粒物和粗颗粒物之间很少相互作用，可以认为是相互独立的。
- 核模与积聚模之间的凝聚作用大于核模之间的凝聚作用，粗模与粗模之间的凝聚作用以及积聚模与粗模

之间的凝聚作用均可忽略。

- 实验证明：气体分子一旦成核，开始阶段生长速度较快，后来逐渐变慢，甚至在几小时内仍属于核模范围。由于核模与核模之间的作用引起的体积增加并不明显，颗粒物直径只增大 2~3 倍，最多也不会超过积聚模的粒径大小范围。

指导意义

- 为研究大气过程，即大气颗粒物来源（产生）、传输和转化、去除过程的机理提供了思路：
 - 不同模态颗粒物来源不同，对于颗粒物的源解析有帮助。
 - 不同时间不同地点颗粒物模态分布不同，有助于总结一些典型条件下（如某些源排放——机动车尾气、生物质燃烧等；某些典型地区——背景点、乡村点、城市点、海洋点等；某些典型天气过程——清洁天、桑拿天、沙尘天等）颗粒物模态分布，形成这套理论的基础知识储备，也为预测一些情况下颗粒物模态分布提供了可能性。
 - 基于颗粒物区域性，不同模态颗粒物在一次传输和二次转化上有所不同，为研究传输和转化机制提供了可表征的参数（如细粒子多为二次转化，粗粒子多为一次传输）。
 - 可研究不同模态颗粒物在降水前后、不同的温湿度等条件下的去除和累积情况，有助于制定减轻颗粒物污染的措施。
- 为研究大气颗粒物的健康效应提供了思路：
 - 不同模态颗粒物来源不同，故化学成分和性质上也有差异，粗粒子多为机械过程和自然过程排放，且粒径大，对健康影响小，研究健康效应时应将重点放在细颗粒物甚至超细颗粒物上。
- 为研究大气颗粒物的气候效应提供了思路：
 - 可研究作为云凝结核的颗粒物的模态分布特点。
 - 不同粒径分布（不同模态）颗粒物对光的散射吸收有何特点。

理论新发展

11. 臭氧层损耗的天然原因和人为原因各有哪些？臭氧层损耗对环境有哪些影响，为什么说臭氧层损耗是一个全球性环境问题？

损耗原因

天然原因：

- 与太阳活动周期有关的自然现象，如太阳风、巨量太阳粒子反常活动、太阳风暴等。强烈的太阳风暴携带高能电子和质子进入地球高空大气层，促进了那里氧化氮的产量。北极同温层旋涡中强大的风力（2004 年的风力尤其强），将氮更多地送入大气层，在大约 40 km 的高度，混合形成氧化氮，破坏了臭氧层。
- 当地大气动力学原因：认为低平流层的纬向平均输送有热带上行和两极下行的循环方式，上行的将对流层上层混合比较低的空气带到平流层而使低平流层的含量降低；下行处则将高混合比的空气向下输送。
- 火山活动：硫酸盐损耗臭氧层。
- 海洋生物产生的是平流层的天然来源，吸收紫外线光解放出氯原子，促使臭氧损耗。此来源产生的原子氯很少。

人为原因：

- 人工合成含氟氯烃类化合物的使用，如制冷剂、发泡剂、喷雾剂、灭火剂等，这是向平流层提供原子氯

的重要污染源。

- 人工合成氮肥及化石燃料产生。
- 超音速飞机、核爆炸、航空器发射排放大量氮氧化物。

反应机理：臭氧的消耗过程，其一为光解，主要是吸收波长为 210 ~ 290 nm 的紫外光的光解：

长波长的光也可使 光解，但其量子产额很低。这些过程就是臭氧层吸收了来自太阳的大部分紫外光，从而使地面生物不受其伤害的原因。

另一个消耗过程为：

这是生成 的逆反应。

上述生成和损耗过程同时存在，正常情况下它们处于动态平衡，因而臭氧的浓度保持稳定。然而，由于 、 、氟氯烃等污染物进入平流层，加速臭氧损耗过程，破坏臭氧层的稳定状态。

臭氧层破坏的催化反应过程：可催化 分解的物种有 、 、 ，这些直接参加破坏 的物种称为活性物种或催化活性物种。反应机理为：

总反应为：

其中， 、 、 等。

McElroy 等提出氯和溴的协同作用机理：

Solomon 等提出 和 自由基的氯链反应机理：

Molina 等和 Rodriguez 提出 二聚体链反应机理：

12. 冬末春初南极臭氧空洞的成因有哪些？化学机制怎样描述？

臭氧量的短期变化是由大气动力学控制的，从长期效果看，光化学过程的累积效应即使在动力学区域也会影响总臭氧的量，也即全球臭氧量只能由光化学所控制。

同时注意到 70 年代末期以来低平流层上温度的下降与臭氧减少的时期相同，因此研究 的化学、平流层云的形成、温度之间的相互关系，对于弄清楚臭氧层损耗问题是有帮助的。

Soloman 和 McElroy 在 1986 年观察到南极平流层气溶胶的增长和臭氧的减少有很好的相关性，于是提出了

由于极地平流层中冰晶或过冷水滴表面发生的非均相反应加速了破坏臭氧的催化循环。

在南极的晚冬和早春的日照下，随着 和 的快速光解，产生了氯原子， 很快与存在的 重新结合成 。这样就将 从气相中去除，并使其转化成 。

通过 催化光解将 转化成 的机制，进一步肯定了平流层化学中通常考虑的途径。

- 极夜期间 向 的转化；
- 在温度 下，由离子和（或）气溶胶催化使 转化形成 。
- 在温度 下， 蒸汽与水进行非均相、非同类分子的凝聚，产生平流层云气溶胶，导致气态 的减少。
- 由宇宙射线和臭氧光解形成的 基，在阳光返回极地之后，经甲烷的光化学氧化而积累；
- 和 通过与 反应转化成 、 ； 通过非均相反应等产生了 、 。
- 经 、 催化，臭氧被破坏。

13. 作为大气污染源，煤燃烧可产生哪些主要污染物？它们是通过什么化学途径产生的？

碳、氢、氧是煤炭有机质的主体，占 95%以上；煤化程度越深，碳的含量越高，氢和氧的含量越低。碳和氢是煤炭燃烧过程中产生热量的元素，氧是助燃元素。煤炭燃烧时，氮不产生热量，在高温下转变成氮氧化合物和氨，以游离状态析出。硫、磷、氟、氯和砷等是煤炭中的有害成分，其中以硫最为重要。

煤炭燃烧时绝大部分的硫被氧化成 ，随烟气排放，污染大气，危害动、植物生长及人类健康，腐蚀金属设备；当含硫多的煤用于冶金炼焦时，还影响焦炭和钢铁的质量。所以，“硫分”含量是评价煤质的重要指标之一。

由于燃煤排放的 、 和颗粒物（其中含有碳粒）、以及由于 氧化生成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象称为煤烟型烟雾，也称为还原型烟雾、硫酸型烟雾、伦敦型烟雾。组成包括 、 、 （ 代表金属元素）。形成过程中， 转化为 的氧化反应主要靠雾滴中 、 、 的催化氧化过程。

煤燃烧时除产生大量烟尘外，还会产生 、 、 、 、 烃类有机物等有害物质。

污染：煤中含有四种成分的硫：黄铁矿硫（ ）、有机硫（ ）、元素硫和硫酸盐硫。前三种硫燃烧释放出硫氧化物或硫化氢。一般燃烧条件下 为主要产物。产生的 在大气中氧化成硫酸雾 / 硫酸盐气溶胶。 在重金属（铁、锰等）氧化物催化、相对湿度较高、气温较低、无风 / 静风天气下形成，与水蒸气结合形成硫酸雾。

烟尘污染：在煤炭燃烧外排的烟气中，主要污染物除了 、 和 外，还有一项比较严重的污染物就是烟尘。烟尘是燃烧过程中排放出来的固体颗粒物。主要成分是 、 、 、 和未经燃烧的碳微粒等。

煤炭中质量百分含量最高的元素就是碳元素，在煤炭燃烧时碳完全氧化产生 ，不完全燃烧则生成 。如今， 是造成地球温室效应的罪魁祸首已经得到公认。由于温室效应导致了地球温度上升、两极冰雪融化、海平面上升、陆地被淹没等不可估量的损失。

污染： 的生成机理受燃烧过程的组织影响，在火焰区内温度超过 ，燃料中氮和过剩空气反应生成的氮氧化物叫做燃料 ；在火焰二次反应区内，受辐射影响，温度在 左右，由于过剩空气停留时间长，故生成氮氧化物，这种氮氧化物叫做热力 。

这些氮氧化物由大约 95%的 和 5%的 组成。可见，燃烧的温度越高， 的浓度就越大。

是红棕色的气体，具有特殊的臭味，并有显著的毒性，直接损害人的眼、鼻、喉的粘膜，容易运气呼吸道及肺部发言。另外，
又可以生成光化学烟雾，对人体危害尤甚。此外，
也是产生酸雨的原因之一。

14. 作为大气污染源，油燃烧可产生哪些主要污染物？它们是通过什么化学途径产生的？

- 颗粒物：能源物质如柴油、煤等燃烧不完全产生或是残渣剩余。
- 氮氧化物：能源物质在空气中燃烧时空气中 与 反应得到。
- 碳氢化物：能源物质挥发或不完全燃烧产生。
- 硫氧化物：含硫物质的燃烧形成。
- 碳氧化物：主要是 、 。

汽车尾气中含有上百种不同的化合物，其中的污染物有固体悬浮微粒、一氧化碳、二氧化碳、碳氢化合物、氮氧化合物、铅及硫氧化合物等。主要是由于汽车燃料燃烧不完全所致。

15. 燃油交通工具排放尾气有哪些特点？如何控制尾气排放可能带来的空气污染？

特点

控制方法

汽车燃油的改用：

- 采用无铅汽油，以代替有铅汽油，可减少汽油尾气毒性物质的排放量。
- 掺入添加剂，改变燃料成分。
- 选用恰当的润滑添加剂、机械摩擦改进剂。
- 采用绿色燃料同样可减少汽车尾气有毒气体排放量。
- 汽车三元催化器治理。

发动机的调试：

- 减少喷油提前角。减少喷油提前角，可降低发动机工作的最高温度（ ），使 的生成量减少。
- 改善喷油器的质量，控制燃烧条件（燃比、燃烧温度、燃烧时间），可使燃料燃烧完全，从而可减少 、 和煤烟。
- 调整喷油泵的供油量，可降低发动机的功率，使雾化的燃料有足够的氧气进行完全燃烧，从而也可以减少 、 和煤烟的生成。

净化措施：即汽车尾气由原有毒气体，变成成为无毒气体，再排放到大气中。从而可减少了对大气环境的污染。

- 采用催化剂：将 氧化成 ， 氧化成 和 ， 被还原成为 等。采用的催化剂有氧化锰－氧化铜；氧化铬－氧化镍－氧化铜等金属氧化物和白金属（铂）等贵金属。它们都可以净化 、 。催化反应器设置在排气系统中排气歧管与消音器之间。
- 水洗：通过水箱，使汽车尾气中的碳烟粒子经过水洗和过滤及蒸气的淋浴，可支队粘在碳粒上的有毒物质，使碳粒子胀大而给予去除。

净化处理措施：

- 正曲轴箱通气系统的设计：把从汽缸窜入曲轴箱的气体（主要是未燃气体）再循环进入进气歧管，使其再次燃烧，改变了过去将其直接排入大气所造成的污染。
- 排气再循环设计：发动机排气口用控制阀与进气歧管相连接，使排出的气体经过再次循环，以降低氮氧化物的排放量。

- 蒸发排放控制系统的设计：将化油器浮子室中的汽油蒸发汽引入进气系统，而将油箱中的蒸发汽引入储存系统，可大大减少污染物的排放。

行政管理：

- 淘汰旧车，采取报废迎新。开发并采用多种燃料的新型汽车，这是今后汽车的发展方向。以氢为燃料的电池电动车、太阳能汽车、电动汽车、复式汽车、液化气汽车、甲醇汽车等。它们是低公害、前途最佳的新型汽车。同时，目前也还可改装汽车发动机的汽车为柴油发动机汽车。虽然柴油发动机燃料费用高，但 生成量少。如果对 、粉尘排放量作相对的限制的话，那么柴油发动机汽车也是未来最佳汽车。
- 严格执行国家质量技术标准，控制燃油标准。按国家规定，不合质量的燃油不能使用，市场上不准出售低劣的燃油。然而汽车不准作用含铅汽油这一禁令已下，但难以奏效。其主要原因是广大市民对这一政策了解不足，含铅的 70 号和不含铅的 90 号及 90 号以上汽油，每吨差价比较大，加之无有效措施和得力宣传。另外，个别城市周边的地区又没有实行含铅汽油的禁令。市场调查结果显示含铅汽油库存数量还比较大，加之，车辆运输的流动性，故使得禁令难以实施。因此，对“禁令”的宣传力度和推行力度应大大加强，才能保证大气环境的洁净。

16. 试分析清洁能源对空气污染控制的作用？

清洁能源是指其开发、使用对环境无污染的能源，其中包括可再生能源和其它新能源。可靠的清洁能源应具备以下特征：一是资源量丰富；二是环境友好；三是技术可行；四是经济可行；五是易于实现。

清洁能源的推广发展可改变能源结构和发电方式，从而减少污染物排放。

- 新能源汽车等交通工具：减少汽车尾气中排出的 ， 等污染物。
- 清洁能源发电：减少火力发电燃烧过程中排出的各类污染物。
- 清洁能源电器（家用厨具）：减少家庭大气污染物排放。

17. 酸雨的形成机制和表现特征怎样？

降水的酸度：来源于降水对大气中 及其他酸性物质的吸收，一般把与大气中 达到平衡的洁净降水称为未被污染的天然降水。

酸雨：由于酸性物质的湿沉降而形成的污染现象。酸雨的判定： $\text{pH} < 5.6$ 。

云内清除过程：由源排放的 经多相反应生成 、 。

- 雨除：云形成时含 的粒子以凝结核形式参与降水过程，云滴吸收了 在水相氧化成 。
- 冲刷：云滴成为雨滴降落时清除了含 气溶胶；雨滴下降时吸收 在水相氧化成 。

催化过程：大量 进入大气后，在合适的氧化剂和催化剂存在下，就会发生反应生成硫酸。在干燥条件下， 通过光化学过程被氧化为 ，然后转化为硫酸，但这个反应比较缓慢。在潮湿大气中， 转化为硫酸的过程常与云雾的形成同时进行。先由 生成 ，在 、 等金属盐杂质作为催化剂的作用下， 迅速被催化氧化为 。当空气中含有 时，进一步生成 。

人为排放的 主要是化石燃料在高温下燃烧产生的。在化石燃料燃烧过程中，排放 占 95%以上，进入大气后，大部分很快转化为 。在大气中 转化为硝酸。 除了本身直接反应转化为硝酸外，当它与 同时存在时，还可以促进 向 和 的转化，从而加速酸雨的形成。

- 第一阶段：降落酸雨的初期，由于增加了 和 ，使树木生长加快，呈现受益倾向。

- 第二阶段：持续的酸雨，使土壤中和能力下降，酸雨中 不断与土壤进行着离子交换，使养分淋溶（ 、 和 等），使土壤贫瘠化。
- 第三阶段：土壤不断酸化，活化了土壤中的铝和重金属元素，使 溶出（正常的土壤中铝与有机质结合，是不溶于水的）。土壤水中溶解态的 危害树木根毛，当根部的 时， 将抑制树木生长，病虫害加剧，此时生态系统已失去恢复力。
- 第四阶段：一旦天气持续干旱，土壤溶体中出现高浓度 ，会引起根等严重枯萎，致使树木枯死。

酸雨的化学形成过程：影响降水酸度的主要酸性气体 和 在气相中氧化为 和 后，以气溶胶或气体的形式进入液相，或者 和 被吸收进入液相后，在液相中被氧化为 和 。

硫的氧化途径对比：（见“大气部分”24.）对于最重要的四价硫氧化过程而言，气相反应产生的98%以上的硫酸来源于 自由基氧化。液相中氧化途径较为复杂，包括 、 及自由基 和 、催化氧化等。根据相关研究，液相中两种最重要的氧化途径为过氧化氢氧化和催化氧化过程。

在白昼，除了本身气态硫酸的凝结之外，占比最大的氧化途径是过氧化氢氧化；而在没有光照的情境下，铁锰的催化氧化过程是最主要的氧化途径。

酸雨形成的物理机制：在自由大气里由于存在 范围的凝结核而造成了水蒸气的凝结，然后通过碰并和聚结等过程进一步生长从而形成云滴和雨滴。在云内，云滴相互碰并或与气溶胶粒子碰并，同时吸收大气气体污染物，在云滴内部发生化学反应，这个过程叫污染物的云内清除或雨除。在雨滴下落过程中，雨滴冲刷所经过空气中的气体和气溶胶，雨滴内部也会发生化学反应，这个过程叫污染物的云下清除或冲刷。下面仅讨论颗粒物质的清除过程。

1) 气溶胶的雨除：

- 活性凝结核：
 - 气溶胶粒子作为水蒸气的活性凝结核进入云滴。理论上可以认为每个气溶胶粒子都是活性的，活性的大小可用其临界过饱和度来度量。每种粒子都具有一个临界过饱和度，气溶胶粒子的临界过饱和度是水蒸气在其表面凝结所需达到的最低过饱和度。显然，临界过饱和度越低的气溶胶粒子活性愈大，也更容易参与云滴成核过程。
 - 气溶胶粒子的临界过饱和度主要取决于粒子的物理及化学特性。热力学研究表明，同样直径为水溶性粒子的临界过饱和度小于非水溶性粒子；较大粒子的临界过饱和度小于较小粒子均临界过饱和度。实验结果也表明，活性大的凝结核主要是粒径位于 间的水溶性硫酸及硫酸铵粒子。
 - 作为活性凝结核进入云滴参与雨除过程是气溶胶粒子雨除的主要机制。
- 气溶胶粒子和云滴的碰并：
 - 气溶胶粒子通过布朗运动和湍流运动与云滴碰并，其浓度随时间以指数规律衰减，据估算，粒径小于 的气溶胶粒子几乎完全经该机制进入云滴，这种机制尤其容易在云的边缘部分发生。
- 气溶胶粒子受力运动进入云滴：
 - 云滴附近由于水蒸气的凝结，通常存在蒸汽压梯度。伴随水蒸气分子的扩散，气溶胶粒子受到一个力的作用，以至可沿蒸汽压梯度方向移动而进入云滴。计算表明该机制对气溶胶的去除仅在所谓的混合云（即液滴与冰晶同时存在）中较为有效。
 - Junge 提出了气溶胶的雨除过程，当气溶胶粒子浓度 $< 200 \sim 300$ 个/ cm^3 时，在云形成时几乎全部粒子都从空气中被清除。

2) 气溶胶的冲刷：

考虑雨滴对气溶胶粒子的捕获。雨滴在下落过程中捕获气溶胶粒子，在高度为 的雨冲刷柱内，被粒径为

的雨滴捕获的气溶胶粒子的质量为:

—

式中: r 为雨滴粒径, H 为雨冲刷柱的高度, r_p 为气溶胶的粒径, $f(r_p)$ 为气溶胶粒子的粒度分布函数, C 为捕集系数。

捕获系数受到各种极为复杂的微物理过程的影响, 布朗扩散、惯性碰撞、拦截、扩散运动、热泳动和静电效应都是影响因素, 因此捕获系数随雨滴粒径和气溶胶粒子的粒径明显变化。捕获系数的精确求解非常困难, 通常采用无量纲因次分析法与实验数据相结合, 用半经验函数表示, 但即使这样也只能包括上述部分的影响因素。

18. 酸雨在中国的发展趋势如何? 防治方法有哪些?

发展趋势

我国酸雨研究工作始于 70 年代末期, 在北京、上海、南京、重庆和贵阳等城市开展了局部研究, 发现这些地区不同程度上存在着酸雨污染, 以西南地区最为严重。1982~1984 年在国家环保局领导下开展了酸雨调查, 为了弄清我国降水酸度及其化学组成的时空分布情况, 1985~1986 年在全国范围内布设了 189 个监测站, 523 个降水采样点, 对降水数据进行了全面、系统的分析。结果表明, 降水年平均 pH 小于 5.6 的地区主要分布在秦岭淮河以南, 二秦岭淮河以北仅有个别地区。降水年平均 pH 小于 5.0 的地区主要在西南、华南以及东南沿海一带。我国酸雨的主要致酸物是硫化物, 降水中 SO_4^{2-} 的含量普遍都很高。因此, 酸雨污染问题在我国是值得注意的。国家很重视我国的降水问题, 在第七、八两个五年计划中均将酸雨列为攻关重点课题, 其中酸沉降的化学过程也是重要研究内容。^[1]

目前我国酸雨区主要分布在东北地区东南部、华北大部、西南和华南沿海地区及新疆北部地区, 大体呈东北—西南走向。在欧、美、亚世界三大酸雨区中, 我国的强酸雨区 ($\text{pH} < 4.5$) 面积最大, 长江以南地区是全球强酸雨中心。我国降水化学组成仍属硫酸型, 但正在向硫酸-硝酸混合型转变, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 以及 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 分别是降水中主要阴、阳离子, 并且浓度远高于欧洲和北美。

• 时间演变:

- 我国酸雨大致经历了 2 个阶段: ①20 世纪 80 年代至 90 年代中期为第一阶段, 是酸雨的急剧发展期; ②20 世纪 90 年代中后期到 21 世纪初为第二阶段, 降水年均 pH 在不同地区有升有降, 总体进入相对稳定期, 但酸雨形式仍不乐观。20 世纪 80 年代我国降水年均 pH 小于 5.6 的地区主要在西南、华南以及东南沿海一带。20 世纪 90 年代以来, 酸雨区面积有所扩大, 其中以南昌和长沙等城市为中心的华中酸雨区污染水平超过了西南酸雨区; 西南酸雨区虽然酸雨强度有所缓和, 但仍维持较严重的水平; 华南酸雨区主要分布在珠江三角洲及广西自治区的东部地区, 污染格局总体变化不大; 华东酸雨区包括长江中下游地区以南至厦门的沿海地区, 小尺度上的污染格局有所波动。总体而言, 目前中国降水年均 pH 小于 5.6 的面积约占国土面积的 40%, 长江中下游以南地区至少 50% 以上的面积降水年均 pH 小于 4.5, 为酸雨重污染区。
- 就全国酸雨强度而言, 1993~1998 年为最强。1998 年全国实行“两控区”政策以后, 1999~2002 年酸雨强度有所降低, 而 2003~2007 年重又加强, 全国年均酸雨日数、酸雨量/总降水量值逐年上升, 且增幅较为明显, 在 2006 年达到了 1993~1998 年的平均水平, 2007 年全国平均酸雨日数为 1993 年有系统观测数据以来的最高值。与 2007 年相比, 2008 年发生较重酸雨 ($\text{pH} < 5.0$) 的城市减少了 1.1%, 发生重酸雨的城市所占比例基本持平。

• 区域变化:

- 。赵艳霞等对中国气象局全国酸雨监测网 80 多个酸雨观测站的 1993 ~ 2006 年观测数据进行了研究，认为我国主要酸雨区分布在长江以南的广大地区，其中以重庆、湖南、江西和广东等省、直辖市酸雨污染最为严重；另外，北方地区也存在范围不小的酸雨区，主要分布在京津冀、河南省和山东省的部分地区。从全国范围来看，近 14 年我国酸雨区总体上呈范围扩大、强度稍有减弱的趋势。其中，北方酸雨区范围扩大明显，且酸雨强度增强趋势明显；南方酸雨区范围基本保持不变，但酸雨污染重灾区由西南地区逐步转移至华中和华南中部地区。 [2]

成因研究

从中国酸雨与区域排放量的变化一致性，以及大气成分区域本底站降水中和浓度上升的事实来看，酸雨污染主要是来源于工业和等酸性物质的排放。近些年许多大中城市随着机动车保有量的急剧增加，其排放的使酸雨中浓度逐步增大；然而就而言，大气中的含量与酸雨的发生及其酸度并不完全呈正相关。另外，由于大气中碱性悬浮颗粒物的大量削减将使酸雨的成因研究变得更加复杂。从现有研究的成果来看，我国酸雨主要有以下成因：

首先，本地排放的酸性气体如和是造成酸雨污染的重要原因。如对于沿海酸雨较重的青岛市而言，近代工业发展排放大量的致酸物质以及海洋上天然排放的是形成酸雨的主要原因；2007 年浙江省酸雨监测结果同样反映了本地污染源排放对降水酸化的贡献不容忽视。浙北（如临安、杭州、绍兴等）和浙东南（舟山、台州、温州等）等经济发达地区酸雨污染较重；而浙西南经济相对落后地区（如衢州、丽水、云和等）的酸雨污染较轻。此外，湖南、广州、重庆和安徽等省、直辖市也有相应报道。

其次，区域输送是造成区域酸雨加重的主要原因。王文兴等的研究发现，中国东部和东南部沿海地区的酸雨来源比较复杂。冬、春季不仅受西部大陆的影响，也受日本和韩国的影响。在南方重酸雨区，中长距离污染物传输的叠加是南方大部分地区酸雨的决定性来源。海南岛北部地区酸雨形成的致酸物多属远距离输送所致，主要来源于华南地区，部分来源于越南；其酸雨污染不仅与气象条件有关，而且与海南岛的地形地貌有关。此外在华北地区、四川地区的许多研究均表明，污染物区域传输对酸雨的重要影响。

此外，由于酸雨的形成是复杂的大气化学过程，受影响因素较多。局地云下降水对酸性物质的洗脱、酸性 TSP、特殊的地形特征、经济布局以及气象条件等对酸雨的形成均有重要影响。 [2]

控制对策

酸雨污染控制是一个复杂的控制过程，不能单纯地依靠控制本地的排放量。如北京市湿沉降中的硫组分来自本地污染源排放的和远距离输送，但削减本地排放量，湿沉降污染并未减轻；长沙市控制排放后，发现酸雨中浓度下降，而浓度上升。该现象表明控制有待进一步加强。鉴于近年来排放量和酸性细颗粒物浓度上升，大气中对酸雨具有中和作用的碱性颗粒物浓度逐年下降，且“两控区”以外区域酸雨增加迅速等现象，我国应实行和多物种协同控制；鉴于本地排放及区域传输对酸雨的重要影响，应设立本地和区域双重酸雨控制标准和机制，在控制本地源的基础上，进一步实行区域联动控制酸雨污染的发生、发展；鉴于经济布局和气象因素对酸雨污染的影响，我国酸雨控制应在做好工业布局调整的基础上，加快酸雨预报、预警等模型的开发。 [2]

19. 城市、农村大气中各有哪些主要的发生源，涉及的化学过程有哪些？

主要来源

- 城市：矿物燃料的燃烧，包括工厂、机动车、取暖等。
- 农村：生物质的燃烧，如焚烧秸秆等。

- 天然：海洋脱气作用、 的转化、动植物呼吸作用。

化学过程

矿物燃料的燃烧：

动植物呼吸作用：

20. 汇机制有哪些，涉及的化学过程有哪些？

植物光合作用转化：

溶解于海水，海洋是 最大的储库；

21. 在大气中的主要来源有哪些，涉及的化学过程有哪些？

主要来源

- 人为源：矿物燃料的燃烧。
- 天然源：生物氧化 、；放电过程。

化学过程

燃烧过程：空气中的氮和氧在高温条件下化合生成 的链式反应机制如下：

在这个链式反应中前 3 个反应都进行得很快，唯 与空气中氧的反应进行得很慢，因而燃烧过程中产生的 含量很少。

生物氧化：

放电过程：

22. 汇机制有哪些，涉及的化学过程有哪些？

汇机制

降水湿去除；大气化学反应转化为 、，扩散至地表去除；生物作用； 破坏平流层 。

化学过程

的氧化： 是燃烧过程中直接向大气排放的污染物。 可通过许多氧化过程氧化成 。如 为氧化剂。

在 与烃反应时， 可从烃中摘除一个 而形成烷基自由基，该自由基与大气中的 结合生成 。 具有氧化性，可将 氧化成 ；

生成的 可进一步与 反应， 从 中靠近 的次甲基中摘除一个 ，生成 和相应的醛：

式中 比 少一个碳原子。
和 也可与 直接反应生成亚硝酸或亚硝酸酯：

和 都极易光解。
的转化： 的光解在大气污染化学中占有很重要的地位。它可以引发大气中生成 的反应：

与 反应可生成 ；

此反应是大气中气态 的主要来源，同时也对酸雨和酸雾的形成起着重要作用。
也可与 反应：

此反应在对流层中也是很重要的，尤其是在 和 浓度都较高时，它是大气中 的重要来源。
可与 进一步反应：

过氧乙酰基硝酸酯 (PAN)： PAN 是由乙酰基与空气中的 结合而形成过氧乙酰基，然后再与 化合生成的化合物：

反应的主要引发者乙酰基是由乙醛光解而产生的：

而大气中的乙醛主要来源于乙烷的氧化：

PAN 具有热不稳定性，遇热会分解而回到过氧乙酰基和 。

的液相转化： 溶于水中的 和 可通过以下方式进行反应：

23. 在大气中的主要来源有哪些，涉及的化学过程有哪些？

主要来源

是由污染源直接排放到大气中的主要硫氧化物，人为污染源主要是含硫矿物燃料的燃烧过程。硫在燃料中可能以有机硫化物或元素硫的形式存在。人为排放的 SO_2 中有 60% 来源于煤的燃烧，30% 左右来源于石油的燃烧和炼制过程。

SO_2 的天然来源主要是火山喷发。喷发物中所含的硫化物大部分以 H_2S 形式存在，少量为 SO_2 。在大气中很快被氧化成 SO_3 。

化学过程

主要是燃烧过程：

— — —

24. 汇机制有哪些，涉及的化学过程有哪些？

汇机制

降水湿去除；化学反应转化为 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} ；扩散后被地表土壤、水体吸附或碱性吸收等。

化学过程

气相氧化：

大气中 SO_2 的转化首先是 SO_2 氧化成 SO_3 ，随后 SO_3 被水吸收而生成硫酸，从而形成酸雨或硫酸烟雾。硫酸与大气中的 NH_4^+ 等阳离子结合生成硫酸盐气溶胶。

1) SO_2 的直接光氧化：在低层大气中 SO_2 主要光化学反应过程是形成激发态 SO_2^* 分子，而不是直接离解。它吸收来自大气离解。它吸收来自太阳的紫外光后进行两种电子允许跃迁，产生强弱吸收带，但不发生光离解：

单重态

单重态

能量较高的单重态分子可按以下过程跃迁到三重态或基态：

在环境大气条件下，激发态的 SO_2^* 主要以三重态的形式存在。单重态不稳定，很快按上述方式转变为三重态。

大气中 SO_2 直接氧化成 SO_3 的机制为：

或：

2) SO_2 的自由基氧化：

① SO_2 与 OH 的反应：首先 SO_2 与 OH 结合形成一个活性自由基：

此自由基进一步与空气中 O_2 作用：

反应过程中所生成的 ， 通过反应:

使得 又在成, 于是上述氧化过程又循环进行。

② 与其他自由基的反应: 和烯烃反应可生成二元活性自由基, 如 , 发生反应:

另外, 、 以及 也易与 反应, 而将其氧化成 :

3) 被氧原子氧化: 污染大气中的氧原子主要来源于 的光解:

液相氧化:

1) 的液相平衡: 被水吸收:

2) 对 的氧化: 在污染空气中 的浓度比清洁空气中要高, 可溶于大气的水中, 将 氧化:

3) 对 的氧化: 在 pH 为 1~8 范围内均可发生氧化反应:

4) 金属离子对 液相氧化的催化作用: 在有某种过渡金属离子存在时, 的液相氧化反应速率可能会增大。

的催化氧化反应: 在 催化氧化中, 通常认为 的催化作用较大:

总反应为:

25. 大气中碳氢化合物主要有哪些种类? 主要源有哪些?

碳氢化合物是大气中的重要污染物。大气中以气态形式存在的碳氢化合物的碳原子数主要有 1~10 个, 可挥发性的所有烃类。它们是形成光化学烟雾的主要参与者。其他碳氢化合物大部分以气溶胶形式存在于大气中。
[1:36-47]

甲烷: 是大气中含量最高的碳氢化合物, 约占全世界碳氢化合物排放量的 80%以上。是唯一能由天然源排放

而造成大浓度的气体。甲烷化学性质稳定，不易发生光化学反应。主要来源是由有机物的厌氧发酵过程产生的：
厌氧菌

该过程可发生在沼泽、池塘、湿冻土带和水稻田底部等；反刍动物以及蚂蚁等的呼吸过程也可产生甲烷；另外原油及天然气的泄漏也会向大气排放甲烷。是重要的温室气体，其温室效应要比 大 20 倍。

石油烃：石油是现代工业和交通运输业的主要燃料，其成分以烷烃为主，还有一部分烯烃、环烷烃和芳烃。在原油开发、石油冶炼、燃料燃烧和石油产品使用过程中均可向大气泄漏或排放石油烃，从而造成大气污染。相比之下，不饱和烃较饱和烃的活性高，易于促进光化学反应，故它们是更重要的污染物。

大气中已检出的烷烃有 100 多种，其中直链烷烃最多，其碳原子数目为 1~37 个。大气中也存在着一定数量的烯烃，如乙烯、丙烯、苯乙烯和丁二烯等均为大气中常见的烯烃。工业生产排放到大气中后可形成聚合物，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。大气中一发现的较为典型的炔烃是乙炔，以电焊过程中排出来的为最多。

萜类：主要来自于植物生长过程中向大气释放的有机化合物。 萜烯和异戊二烯在大气中发生反应而形成颗粒状物质，在浓郁的植被上空会形成蓝色烟雾。

芳香烃：主要有两类，即单环芳烃和多环芳烃（PAH）。广泛地应用在工业生产过程中，在使用过程中的泄漏以及伴随着某些有机物燃烧过程的产生使得大气中存在芳香烃污染物。联苯可在柴油机烟气中测得。

26. 还原型烟雾的起因和特征分别是什么，涉及的化学过程有哪些？

起因

还原型烟雾是由于燃煤排放出的 、 和颗粒物（其中含有碳粒）以及由于 氧化生成的硫酸盐颗粒物所造成的大气污染现象。典型案例是伦敦烟雾。形成条件：多发生在冬季，气温较低、湿度较高和日光较弱的气象条件下。 [1:63-64]

高空中的云阻挡来自太阳的光，地面温度迅速降低，相对湿度高，形成雾。上空形成逆温层，家庭的烟囱和工厂所排放的烟积聚在底层大气中，难以扩散。

特征

烟雾呈黄色，具有还原性，对人体上呼吸道具有刺激性作用。

化学过程

在硫酸气溶胶中含有大量的硫酸盐，其中以硫酸铵为主。在微粒上吸附 、 和 等，会发生如下反应：

—

硫酸气溶胶形成过程中，如果遇到大气中有机化合物，硫酸与有机化合物作用，可形成有机硫微粒，如 和 等。

27. 氧化型烟雾的起因和特征分别是什么，涉及的化学过程有哪些？

起因

氧化型烟雾的形成过程中，光化学反应起主导作用，又称光化学烟雾。典型案例是洛杉矶烟雾。形成条件：大气中有氮氧化物和碳氢化合物的存在，大气温度较低，而且有强的阳光照射。 [1:47-55]

含有氮氧化物和碳氢化合物等一次污染物的大气，在阳光照射下发生光化学反应而产生二次污染物，包括

烟雾呈蓝色，具有强氧化性，能使橡胶开裂，刺激人的眼睛，伤害植物的叶子，并使大气能见度降低。污染区域往往在污染源的下风向几十到几百公里处。

日变化曲线：白天生成，傍晚消失，污染高峰出现在中午或稍后。烃和 的最大值发生在早晨交通繁忙时刻，这时 浓度很低。随着太阳辐射的增强， 、 的浓度迅速增大，中午时已达到较高浓度。早晨由汽车排放出来的尾气是产生这些光化学反应的直接原因。傍晚交通繁忙时刻，虽然仍有较多汽车尾气排放，但由于日光已较弱，不足以引起光化学反应，引而不能产生光化学烟雾现象。

引发反应:

自由基传递反应:

终止反应:

表 3 还原型烟雾与氧化型烟雾的比较

项目	还原型烟雾	氧化型烟雾
污染源	工厂、家庭取暖、燃烧煤炭时的排放	汽车排气为主
污染物	、 、颗粒物和硫酸雾、硫酸盐类气溶胶	、 、 、醛、酮
发生地区	湿度较大热带、亚热带地区	光照强烈的温带、亚热带地区
使用原料	煤、石油燃料	汽油、煤气、石油
反应类型	热反应	光化学反应、热反应
化学作用	催化作用	光化学氧化作用
温度	-1 ~ 4 °C	24 ~ 32 °C
天气状况 湿度	85%以上	70%以下
逆温类型	辐射性逆温	沉降性逆温

续表

项目	还原型烟雾	氧化型烟雾
风速	静风	22 m/s 以下
一天中发生时间	早晨	中午或午后阳光最强时
发生季节	12 ~ 1 月 (冬季)	8 ~ 9 月 (早秋)
烟雾最大视距	0.8 ~ 1.6 km 以内	< 100 m
对人体的影响	对呼吸道有刺激, 严重时导致死亡	对眼和呼吸道有刺激, 臭氧化作用强

28. 试分析概念“大气复合污染”？对研究有何指导意义？

概念

大气复合污染是指大气中由多种来源的多种污染物在一定的大气条件下（如温度、湿度、阳光等）发生多种界面间的相互作用、彼此耦合构成的复杂大气污染体系。其主要表现为大气氧化性物种和细颗粒物浓度增高、大气能见度显著下降和环境恶化趋势向整个区域蔓延。 [5]

复合的含义:

- 多种污染物叠加，如： 、 、 等。
- 多种污染类型叠加，如：化工、尾气、煤烟等。

大气复合污染的主要来源有:

- 生产性污染，包括：
 - 燃料的燃烧，主要是煤和石油燃烧过程中排放的大量有害物质。
 - 生产过程排出的烟尘和废气，以火力发电厂、钢铁厂、石油化工厂、水泥厂等对大气污染最为严重。
 - 农业生产过程中喷洒农药而产生的粉尘和雾滴。
- 由生活炉灶和采暖锅炉耗用煤炭产生的烟尘、 等有害气体。
- 交通运输性污染，汽车、火车、轮船和飞机等排出的尾气，其污染物主要是 、碳氢化合物、和铅尘等。

意义

随着城市化、工业化、区域经济一体化进程的加快，我国大气污染正从单一的空气污染类型（如煤烟型污染、机动车污染、石油化工污染）向复合型大气污染转变。部分地区出现区域范围的空气重污染现象，如京津冀、长三角、珠三角，以及其他部分城市群以表现出明显的区域大气复合污染特征，严重制约区域社会经济的可持续发展，损害公众的身体健康。

通过深入认识大气复合污染形成的关键化学过程，有可能识别出对大气复合污染生成贡献最大的污染前体物、在大气氧化性中起到核心作用的化学分子、在大气污染的积累或沉降中起到关键作用的物理过程，在此基础上有可能提出减缓、降低、抑制大气复合污染生成的创新性思路，从而发展出高效、快速的大气复合污染控制技术。 [6]

大气复合污染的来源复杂，包括机动车、火电厂、化工厂、冶炼厂、道路、施工、沙尘、农业活动、居民能源使用等。多种来源排放的多种污染物在大气化学和大气物理的作用下，由一次污染形成二次污染，对人体健康、生态环境系统产生危害。大气复合污染来源的复杂性和生成过程的非线性使得污染控制变得更加复杂。目前的研究已经意识到，大气复合污染的根本治理，需要从污染排放转变为风险管理，从单一污染物转向多种污染物控制，从单一污染源控制转向多种污染源协调控制，从局部城市转向区域污染联合控制。大气复合污染的长期污染控制手段包括末端机理技术、清洁能源、城市规划、工业结构升级等，单一的应对机制无法满足大气复合污染

控制的需求。因此，揭示大气复合污染的成因、发展应对机制需要多学科交叉、联合攻关。

29. 居室环境的空气污染问题表现在哪些方面？居室环境的空气污染源有哪些？居室环境的空气污染去除途径有哪些？

问题表现

加拿大某卫生组织的调查表明，人们 68% 的疾病都与室内空气污染有关。

建筑物综合征（也称作“病态建筑物综合征”）：是发生在建筑物中的一种对人体健康的急性影响，是由建筑物的运行和维持期间与它的最初设计或规定的运行程序不协调所引起。建筑物内由于空气污染、空气交换率很低，以致在该建筑物内活动的人群产生了一系列自觉症状，如：眼、鼻、咽喉部位有刺激感，头痛、头晕、恶心，易疲劳，呼吸困难，皮肤及粘膜干燥，红斑，皮肤刺激，嗜睡，哮喘等非特异性症状，而离开该建筑物后，症状可消退。

建筑物关联症：与建筑物综合征相比有明显不同之处，一是患者诉说的症状在临床上可以明确诊断出来，临床症状主要表现为发热、过敏性肺炎、哮喘以及传染性疾病；二是病因可以鉴别确认，可以直接找到致病的空气污染物，乃至污染源；三是患者即使离开发病现场，症状也不会很快消失，必须进行治疗才能恢复健康。

特定污染物的影响：铅、汞、全氟辛酸、人造麝香等。

污染源

• 按性质分：

- 化学源：主要来自装修、家具、玩具、煤气热水器、杀虫喷雾剂、化妆品、抽烟、厨房油烟等。污染物：主要是挥发性的有机物，如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、甲苯二异氰酸酯、甲醛等；无机物包括氨、一氧化碳、二氧化碳等。
- 物理源：主要来自室外及室内的电器设备。污染物：主要是噪声、电磁辐射、光污染等。
- 生物源：主要来自使用地毯不当、毛绒玩具、被褥等。污染物：主要有螨虫及其它细菌等。

• 按污染物分：^[3]

- 甲醛：来源及其广泛，污染浓度也较高。室内主要来自燃料和烟草的不完全燃烧、建筑装饰材料中粘合剂、涂料、化纤地毯、塑料和隔热材料的使用，另外还可来自化妆品、清洁剂、杀虫剂、消毒剂、防腐剂、印刷油墨、纸张、纺织纤维等化工、轻工产品。
- 苯及苯系物：主要来自室内各种建筑装饰材料、日常用品以及通过人群活动由室外带入。
- 氨气：主要来自建筑混凝土里添加的高碱混凝土膨胀剂和含尿素的混凝土防冻剂等外加剂，这些含有大量氨类物质的外加剂在墙体中随着湿度、温度等环境因素的变化而还原成氨气从墙体中缓慢释放出来。同时室内空气中的氨也可来自室内装饰材料，比如家具涂饰时使用添加剂和增白剂大部分都用氨水。
- 氡及其子体：主要来自地球地层深处和建筑材料。氡原子在空气中衰变产物称为氡离子体。
- 二氧化碳：主要来自人群呼吸、吸烟、燃料燃烧和生物发酵等。
- 挥发性有机物：主要来自建筑装饰材料和生活及办公用品、家用燃料和烟草不完全燃烧、人体排泄物、室外的工业废气、汽车尾气、光化学烟雾等。
- 苯并[a]芘：主要来自含碳燃料及有机物热解过程中的产物。进入空气后，多被吸附在烟、尘等固体微粒上。
- 微生物：主要来自人们的户外携带、病人、食物腐败、下水道等卫生死角等。
- 放射性：主要来自天然石材等建筑装饰材料。

去除途径

- 吸附过滤：灰尘过滤器、活性炭吸附等。
- 臭氧氧化：基于臭氧发生器的应用，利用臭氧的强氧化性，可以和许多有机物发生氧化还原反应。
- 低温等离子体：电场中产生高能电子，高能电子与污染物反应生成活性基团，活性基团与氧气反应。
- 光触媒催化：室温下将有机污染物完全氧化为二氧化碳和水；同时还具有安全、防腐、除臭、杀菌等功能。
- 植物净化：释氧固碳，降温调湿；滞尘，吸收有害气体；吸收空气中的病菌；盆土及根系微生物吸附分解作用。
- 空气净化器。

30. 烟叶中含有哪些有害人体健康的物质？烟叶燃烧过程中又可产生哪些有害物质？

本身含有

- 尼古丁，又叫“烟碱”。不含氧，无色、油状物质，具挥发性，易溶于水，毒性剧烈，服两三滴就足以使人致死，吸入少量于肺中，会使人感到头痛、眩晕、昏睡。使人对烟上瘾的物质。随烟气进入人体后，大部分停留在肺部，只有小部分进入血液中，在极短时间内即可以到达大脑，从而对交感神经产生抑制作用。但是卷烟中含量过高也会引起烟气的刺激性增加。
- 焦油及多环芳烃。本身只含有极少量，大都在烤制过程中生成。
- 重金属：卷烟中的重金属主要包括砷、铬、镉、铅、镍、铜、汞等。^[4]
- 有机氯农药：烟草种植过程中施用农药引起的，主要包括滴滴涕、六氯苯等，农药可能残留在烟叶中，通过吸引渠道进入人体。

燃烧产生

- 可能的致癌物或促癌物：主要指 N-亚硝胺类、多环芳烃、酚类、苯类以及氯代烃等物质。
- 一氧化碳：卷烟燃烧过程中燃烧区缺乏氧气，从而极易导致形成一氧化碳。一般认为，人体缺氧性中毒、心血管紊乱等症状都与一氧化碳有较大的关联，而一氧化碳过高甚至可能会引起器质性病变。
- 纤毛毒性物质：烟丝中的蛋白质和氨基酸燃烧后产生的氰化氢或者卷烟抽吸过程中产生的挥发性醛、酮等都属于这种纤毛毒性物质。上述有毒物质随着烟气进入肺部后会抑制肺中排泄物的清除，致使肺部产生某些病变。
- 自由基：分布在卷烟烟气中的自由基可以直接或间接攻击细胞中的 DNA 等遗传物质，进而有可能产生癌变。

参考文献

- [1] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [2] 张新民, 柴发合, 王淑兰, 等. 中国酸雨研究现状 [J]. 环境科学研究, 2010, 23 (05): 527-32.
- [3] 庄晓虹. 室内空气污染分析及典型污染物的释放规律研究 [D]. 东北大学, 2010.
- [4] 周雯. 卷烟主流烟气中重金属及其他有毒有害物质的脱除 [D]. 中国海洋大学, 2013.
- [5] 国家大气污染防治攻关联合中心. 【科普动画】什么是大气复合污染？它的危害更大吗？ [EB/OL]. (2019-10-26) [2019-10-27]. <https://mp.weixin.qq.com/s/FtVENygnAwdNQI6juxJiNg>.
- [6] 大气污染重大研究计划北大工作组. 项目介绍 [EB/OL]. [2019-10-27]. <http://www.dqwr-nsfc.cn/about?id=1>.
- [7] Xzonn. 《环境工程学一》知识点整理 [EB/OL]. (2019-10-15) [2019-10-28]. <https://xzonn.top/Environmental-Engineering-I-Notes/>.

除非另有声明，本网站采用“知识共享署名-非商业性使用-相同方式共享 4.0 国际许可协议”进行许可。

© 2017 - 2021 来自 Xzonn 的小站 · [关于本站](#) · [RSS](#) · [源代码](#)

